Ueber den Einfluß ultravioletter Strahlen auf einige chemische Reaktionen

(Veresterung und Anilidbildung, Verseifung von Ester und Anilid).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Meyer

aus Holderbank (Kt. Aargau) Schweiz.

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1925.

Referent: Herr Prof. Dr. Richard Stoermer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mietzing.

EINLEITUNG.

Ueber die Wirksamkeit der ultravioletten Strahlen auf stereoisomere Aethylenkörper sind schon früher von Stoermer und seinen Schülern eingehende Untersuchungen gemacht worden. An dem Endergebnis, daß die stabilen Verbindungen sich durch Bestrahlen an der Quarziampe in ihre labilen Isomeren umlagern, ist nicht mehr zu zweifeln; ebenso ist Tatsache, daß durch dieselbe Energiequelle an ungesättigte Verbindungen Wasser oder Alkohol angelagert werden kann. Ungeklärt war bis jetzt noch, ob die ultravioletten Strahlen ebenfalls einen Einfluß auf Ester- und Anilidbildung ausüben. Diesbezügliche Untersuchungen haben Cappel[1]), J. Lappenbusch[2]) und Robert[3]) ausgeführt.

Meine ursprüngliche Aufgabe war, die Untersuchungen von Cappel zu vervollständigen, d. h. den Einfluß der Esterbildung durch Bestrahlung systematisch bei der Fettsäurereihe und bei verschiedenen von meinem Vorgänger noch nicht zur Verwendung gelangten substituierten Benzoësäuren festzustellen. Da mir die Arbeit

[1]) Dissertation Rostock 1920.
[2]) Dissertation Rostock 1922.
[3]) Dissertation Rostock 1919.

von Cappel von vornherein ziemlich unzuverlässig erschien, versuchte ich seine Untersuchungsmethode zu verbessern, um seine Resultate richtig nachprüfen zu können. Ich war zur Ueberzeugung gekommen, daß gerade Cappel die Temperatur, die bei der Veresterung eine sehr große Rolle spielt, viel zu wenig berücksichtigt hatte. Er hat sogar, allerdings unbewußt, den Wärmeeffekt direkt der Wirkung der ultravioletten Strahlen zugeschrieben. Diesem Umstand ist auch der sehr große Einfluß des Ultravioletts auf die Esterifizierung, den er in seiner Arbeit hervorhebt, beizumessen.

Um den Einfluß der Strahlen feststellen zu können, mußte ich vor allem Parallelproben ansetzen, d. h. die eine Probe der Bestrahlung aussetzen und die andere bei absolut gleicher Temperatur wie die erste vor der Lichtwirkung schützen. Meine Untersuchungen gestalteten sich ziemlich mühsam. Es ließen sich immer wieder neue Fehlerquellen aufdecken, die ich nach und nach durch Verbesserungen größtenteils auszuschalten versuchte. Schließlich konstruierte ich einen Apparat, der es mir ermöglichte, einwandfreie Parallelproben auszuführen.

Der erste Teil meiner Arbeit befaßt sich mit der Esterbildung und Verseifung der Ester, der zweite hingegen mit der Bildung und Verseifung von Aniliden. Alle Reaktionen wurden unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen ausgeführt.

In den ersten Versuchen, die ich ihrer Unzuverlässigkeit wegen nicht anführen möchte, belichtete ich verschiedene Fettsäuren; die dazu gehörigen Parallelproben stellte ich in einer Blechdose neben die Lampe ins Gehäuse (siehe Cappel!). Die großen Unterschiede in der Veresterung zwischen beiden Proben ließen mich vermuten, daß diese vielleicht durch Temperaturdifferenzen hervorgerufen werden könnten. Messungen ergaben auch wirklich große Unterschiede (Temperatur in der Blechdose ca. 10° und in den Quarzgläsern ca. 50°). Um diesen Fehler zu beseitigen, stellte ich die nicht zu belichtenden Proben in ein Wasserbad, durch das ich hoffte, die gleiche Temperatur wie an der Quarzlampe zu erzielen.

Was das Mischungsverhältnis Säure zu Alkohol anbetrifft, sei bemerkt, daß dies in allen Versuchen molekular zu verstehen ist; also Säure : Alkohol = 1 : n will heißen 1 Mol Säure ist gelöst in n Molen Alkohol.

1. Versuch.

Methylalkoholische Benzoesäure ohne und mit verschiedenen Mengen Salzsäure (konz. wäss. HCl) belichtet; die unbelichteten Proben wurden in einem Wasserbade ausgeführt.

$C_6H_5COOH : CH_3OH$		Katalysator	% Veresterung nach 3 Std.	6 Std.	24 Std.
1 : 30	Belichtet	Ohne	0	0	0
		0,027 % HCl	0,9	1,2	1,8
		0,055 % HCl	1,1	2,2	3,5
		0,110 % HCl	1,9	4,0	7,2
	Unbelichtet (im Wasserbad)	Ohne	0	0	0
		0,027 % HCl	0,4	0,6	1,2
		0,055 % HCl	0,6	1,2	2,7
		0,110 % HCl	0,9	1,8	5,5
1 : 60	Belichtet	Ohne	0	0	0
		0,027 % HCl	0,6	1,1	1,8
		0,055 % HCl	1,2	2,1	3,5
		0,110 % HCl	1,7	2,9	5,8
	Unbelichtet (im Wasserbad)	Ohne	0	0	0
		0,027 % HCl	0,4	0,5	1,2
		0,055 % HCl	0,6	1,3	3,2
		0,110 % HCl	1,2	2,1	4,9

Temperatur im Gehäuse 13—16° C. | Temperatur im Gehäuse 20—28° C. | Belichten nach 6 Std. abgebrochen u. Gläser stehen lassen

Dieser Versuch zeigt die beschleunigende Wirkung bei der Veresterung durch Zusatz von Salzsäure, also durch Anwesenheit von Wasserstoffionen; er läßt auch erkennen, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit in dieser starken Verdünnung der Salzsäure ungefähr proportional der Konzentration der Salzsäure geht.

Im allgemeinen ist bei den belichteten Proben mehr verestert worden als bei den unbelichteten; doch ist dieses Resultat nicht mit Sicherheit dem Ultravioletten zuzuschreiben, da ich das Wasserbad auf die Lufttemperatur vom Gehäuse in der Nähe der Quarzlampe brachte und nicht auf die Temperatur des Reaktionsgemisches in den Quarzgläsern. Dieser Fehler, den ich im folgenden Versuch verbesserte, ist übrigens auch von meinen Vorgängern, die ähnliche Reaktionen an der Quarzlampe untersucht haben, außer acht gelassen worden.

2. Versuch.

Belichtet. Temperatur 40—45° C.

$CH_3COOH : CH_3OH$	Katalysator	% Esterbildung von methylakohol. Essigsäure nach 1 Std.	2 Std.	3 Std.	4 Std.	5 Std.	6 Std.	24 Std. nach d. Belicht.
1 : 1	Ohne	0,5	0,8	1,1	1,3	1,7	2,1	3,0
	0,025 % HCl	17,7	27,8	34,2	38,4	41,5	43,9	51,0
1 : 2	Ohne	0,8	1,6	2,4	3,1	3,7	4,3	5,5
	0,025 % HCl	21,1	31,6	39,1	44,2	47,9	50,9	59,9
1 : 5	Ohne	0,6	1,1	1,6	2,0	2,4	2,7	4,5
	0,025 % HCl	26,3	40,5	49,4	56,1	60,5	64,9	76,7
1 : 10	Ohne	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	2,3
	0,025 % HCl	29,0	48,8	61,7	69,9	74,7	77,0	88,9
1 : 20	Ohne	0	0	0	0	0,1	0,2	0,3
	0,025 % HCl	38,9	62,1	75,4	82,6	86,8	90,0	95,7
1 : 30	Ohne	0	0	0	0	0	0	0
	0,025 % HCl	45,1	66,5	77,6	83,9	88,4	91,9	96,4

Temperatur in den 24 Stunden ca. 8° C.

Unbelichtet (im Wasserbad ausgeführt).
Temperatur auch 40—45° C.

$CH_3COOH : CH_3OH$	Katalysator	% Esterbildung von methylalkohol. Essigsäure nach 1 Std.	2 Std.	3 Std.	4 Std.	5 Std.	6 Std.	24 Std. nach d. Erwärm.
1 : 1	Ohne	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	3,2
	0,025 % HCl	13,4	21,4	27,8	33,1	37,6	40,4	53,2
1 : 2	Ohne	0,5	0,7	1,2	1,6	2,0	2,4	5,9
	0,025 % HCl	19,1	30,4	38,2	44,4	49,4	53,2	65,4
1 : 5	Ohne	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	4,8
	0,025 % HCl	21,9	34,4	46,1	54,5	60,7	65,4	81,3
1 : 10	Ohne	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	2,5
	0,025 % HCl	26,3	45,2	61,9	70,6	77,0	81,3	95,2
1 : 20	Ohne	0	0	0	0	0	0	0,4
	0,025 % HCl	36,4	62,3	75,9	82,8	89,0	92,2	97,1
1 : 30	Ohne	0	0	0	0	0	0	0,1
	0,025 % HCl	41,0	66,6	81,0	88,0	92,3	95,3	98,1

Temperatur in den 24 Stunden ca. 15° C.

Nach diesem Versuch war bei der Veresterung ohne Katalysator durch Bestrahlen eine Beschleunigung festzustellen. Mit Salzsäure war bei konzentrierten Lösungen, namentlich nach kurzer Zeit, ein Einfluß der ultravioletten Strahlen vorhanden, hingegen wirkten diese auf die Veresterung bei starker Verdünnung direkt verhindernd. Abgesehen davon, daß die Temperatur im Wasserbad nicht immer dieselbe war, wie in den belichteten Gläsern, zeigte sich hier noch ein anderer Fehler. Die katalytische Wirkung der Salzsäure ist so groß, daß jede Minute bis zu $^1/_2\,^0/_0$ Esterbildung ausmachte, so daß also die Zeit aufs genaueste hätte beobachtet werden müssen, was mir aber infolge der vielen, eigentlich in derselben Zeit auszuführenden, Titrationen nicht möglich war. Es war also nicht zweckmäßig, bei meinen Versuchen solche Substanzen anzuwenden, die stark katalytisch wirken. Deshalb habe ich im Versuch 3 die Salzsäure durch eine Reihe anorganischer Salze zu ersetzen versucht.

3. Versuch.

Katalytische Wirkung von Salzsäure, einiger anorganischer Salze und Metalloxyde auf die Veresterung.

Das verwendete Säure-Alkohol-Gemisch war

$$CH_3COOH : CH_3OH = 1 : 20.$$

Die nicht belichteten Proben wurden in einem Wasserbade ausgeführt. Temperatur in beiden Fällen (belichtet und unbelichtet) ca. 50 ° C.

Katalysator	% zugesetzter Katalysator	% Veresterung nach 3 Stunden			nach 6 Stunden		
		Belichtet	Unbelichtet	Differenz	Belichtet	Unbelichtet	Differenz
HCl	0,025	95,1	97,0	— 1,9	97,2	97,4	— 0,2
$Th(NO_3)_4$	0,1	68,0	72,6	— 4,6	85,0	86,5	— 1,5
$(UO_2)NO_3$	0,1	48,8	58,9	— 10,1	66,4	75,0	— 8,6
$FeSO_4$	0,1	26,9	7,7	+ **19,2**	62,5	21,3	+ **41,2**
$CuSO_4$	0,1	11,5	13,9	— 1,8	21,6	24,4	— 2,8
$NiSO_4$	0,1	0,2	1,1	— 0,9	1,4	3,0	— 1,6
$CoSO_4$	0,1	0,2	1,1	— 0,9	1,0	2,7	— 1,7
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,1	0,2	1,1	— 0,9	0,8	1,5	— 0,7
$MnSO_4$	0,1	0	0,5	— 0,5	0,4	1,9	— 1,5
KJ	0,1	0	0,5	— 0,5	0	2,2	— 2,2
As_2O_3	0,1	0,1	0,8	— 0,7	0,5	1,7	— 1,2
RbCl	0,1	0	0,5	— 0,5	0	1,1	— 1,1
TiO_2	0,1	0	0,4	— 0,4	0	0,6	— 0,6
VdO_3Na	0,1	0	0	—	0	0	—
$Ce_2(SO_4)_3 . 8H_2O$	0,1	0	0	—	0	0	—
Ohne Katalysator		0	0	—	0	0	—

Die Zahlen, die in diesem Versuche die Prozente der Veresterung angeben, sind wiederum nicht ganz zuverlässig, da die Temperatur nicht genau beobachtet werden konnte. Immerhin kann man daraus ersehen, daß die einzelnen anorganischen Salze verschiedene katalytische Kraft haben, und zwar geht diese einigermaßen proportional der hydrolytischen Spaltung der Salze; absolut neutrale Salze wirken gar nicht katalytisch. Auch hier liegt eine Bestätigung der schon früher von anderer Seite[1]) bewiesenen katalytischen Wirkung des Wasserstoffions vor. Abgesehen von den geringen Unterschieden zwischen den belichteten und unbelichteten

[1]) Tafel, Ztschr. f. phys. Chem. 19. (1896). 592. Knoblauch, Ztschr. f. phys. Chem. 22. (1897). 268. Sabatier, Die Katalyse. (Leipzig 1914.) S. 14.

Proben, die im Zusammenhange mit dem ungenauen Ablesen der Temperatur stehen können, war kein Einfluß der ultravioletten Strahlen zu konstatieren. Den übrigen Salzen gegenüber verhielt sich Ferrosulfat vollständig abweichend, indem dieses im Bereiche der ultravioletten Strahlen einen bedeutend größeren Einfluß ausübte als nur unter derselben Wärmewirkung. Ich nahm erst an, daß die größere Veresterung durch das Ferroion im Zusammenhange mit den ultravioletten Strahlen hervorgerufen werden könnte und suchte im nachfolgenden Versuch eine Erklärung dafür zu finden.

4. Versuch.

Katalytische Wirkung von Eisensalzen (Ferro- und Ferriverb.) auf die Veresterung.

$CH_3COOH : CH_3OH = 1 : 20$.

Temperatur ca. 45° C.

Katalysator	% zugesetzter Katalysator	% SO_4	% Fe	% Veresterung nach 3 Stunden			% Veresterung nach 6 Stunden		
				Belichtet	Unbelichtet	Differenz	Belichtet	Unbelichtet	Differenz
$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$	0,1	0,035	0,020	13,8	4,6	+ **9,2**	55,5	20,8	+ **34,**
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$	0,101		0,020	61,4	64,0	— 2,6	78,0	85,4	— 7,
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$	0,068	0,035		51,4	57,3	— 5,9	69,7	79,5	— 9,
$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$	0,072		0,020	50,1	29,1	+ **21,0**	72,7	55,7	+ **17,**
$FeCl_3$	0,057		0,020	62,0	66,5	— 4,5	79,0	85,6	— 6
Ferroacetat	0,1			0	0	0	0	0	0
Ferrooxalat	0,52		0,020	0	0,5	— 0,5	0,1	1,7	— 1
Ohne Katalysator				0	0	0	0	0	0

Dieser Versuch beweist, daß weder das Ferro- noch das Ferriion bei der Veresterung katalytisch wirkt,

sondern daß dies lediglich die abgespaltene Mineralsäure hervorruft. Demnach haben Metalle keine katalytische Wirkung. Den großen Unterschied zwischen den beiden Parallelproben, belichtet und unbelichtet, mit Ferrosulfat bezw. -chlorid erkläre ich mir folgendermaßen:

Vermutlich wurde an der Quarzlampe durch das entstehende Ozon das Ferrosalz leicht in Ferrisalz übergeführt, was bei der Parallelprobe im Wasserbade außerhalb vom Belichtungszimmer nicht eintreten konnte. Das Ferriion hat viel schwächer basische Eigenschaften als das Ferroion, deshalb sind jene Salze, namentlich die mit starken Säuren, mehr hydrolytisch gespalten als diese und geben folglich leichter Säure ab als die Salze des zweiwertigen Eisens.

5. Versuch.

% Esterbildung bei 40—50° mit und ohne Belichtung bei verschiedenen Konzentrationen von Essig- bezw. Benzoësäure und Methylalkohol.

$CH_3COOH : CH_3OH$	% Esterbildung nach 6 Stunden		
	Belichtet	Unbelichtet	Differenz
1 : 1	4,1	3,7	+ 0,4
1 : 2	6,5	5,4	+ 1,1
1 : 5	4,8	4,6	+ 0,2
1 : 10	3,0	2,2	+ 0,8
1 : 20	0	0,5	— 0,5
1 : 30	0	0,6	— 0,6
$C_6H_5COOH : CH_3OH$			
1 : 20	0	0	—
1 : 30	0	0	—

Der wechselnde geringe Einfluß der ultravioletten Strahlen in obiger Tabelle liegt fast ausschließlich innerhalb der Fehlergrenze. Die unzuverlässigen Ergebnisse in diesem und den vorhergehenden Versuchen rühren wahrscheinlich von der schwer auf gleicher Höhe zu haltenden Temperatur im Wasserbade her. Um mich von der Größe des Temperatureinflusses zu überzeugen, führte ich die nachstehenden Teilversuche des Versuchs 6 nacheinander in einem Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen aus.

6. Versuch.

Einfluß der Temperatur und der Konzentration von Säure und Methylalkohol auf die Veresterung (im Thermostaten ausgeführt, ohne Belichtung.)

$CH_3COOH : CH_3OH$	% Veresterung nach 24 Stunden bei				
	3° C.	18° C.	30° C.	39,9° C.	51° C.
1 : ½		2,1			17,3
1 : 1	0,5	3,7	9,0	15,8	27,1
1 : 1½	0,6	4,5	10,7	18,3	31,1
1 : 2	0,9	5,2	12,0	19,8	33,8
1 : 3	1,0	6,0	13,2	21,2	35,7
1 : 5	0,7	4,5	10,9	18,9	32,6
1 : 10	0,4	2,6	6,8	13,6	25,0
1 : 20	0	1,4	4,0	8,8	18,3
1 : 30	0	1,0	3,0	6,4	15,0
$C_6H_5COOH : CH_3OH$					
1 : 30			0	0	
1 : 20 + 0,025 % HCl				12,3	
1 : 30 + 0,025 % HCl			6,3	11,6	

Graphische Darstellung des Temperatureinflusses auf die Veresterung bei verschiedenen Konzentrationen von Essigsäure und Methylalkohol.

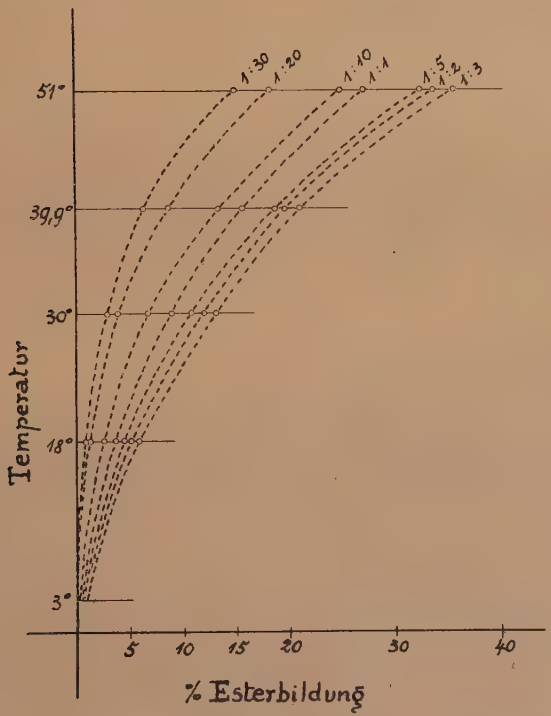


Fig. 1.

Auf der Abszissenachse sind die Prozente der Veresterung nach 24 Stunden, auf der Ordinatenachse die Temperatur in Grad Celsius aufgetragen.

Graphische Darstellung des Einflusses der Konzentration von Essigsäure und Methylalkohol auf die Veresterung bei verschiedener Temperatur.

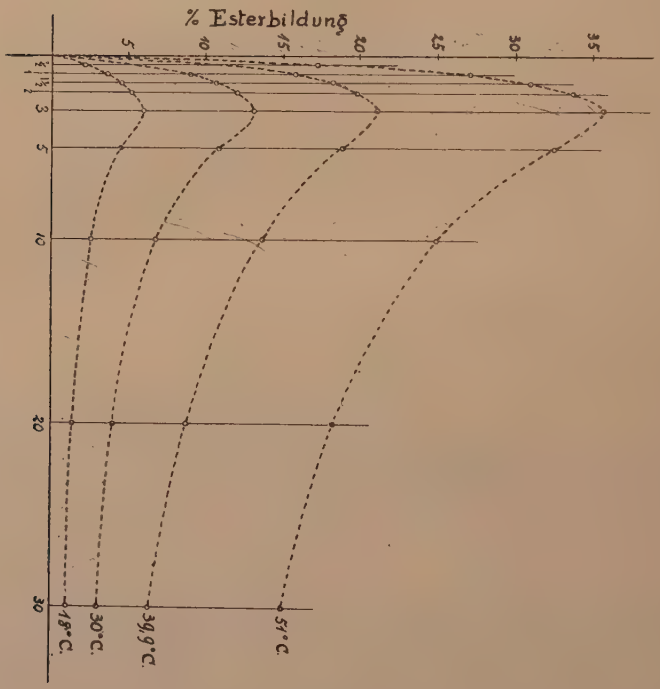


Fig. 2.

Die X-Achse zeigt die Mole Methylalkohol, die mit 1 Mol Essigsäure gemischt wurden und die Y-Achse die Prozente Veresterung nach 24 Stunden.

Wie die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse in Fig. 1 zeigt, ist der Einfluß der Temperatur auf die Veresterung sehr bedeutend — von 10 zu 10 Grad erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit etwa um das Doppelte —, so daß dieser Faktor unbedingt bei

meinen Untersuchungen aufs genaueste berücksichtigt werden mußte.

Fig. 2 stellt den Verlauf der Veresterung nach 24 Stunden bei verschiedenen Konzentrationen dar; sie veranschaulicht deutlich das schon längst bekannte Gesetz, daß nämlich die Geschwindigkeit der Veresterung (ohne Katalysator) am größten ist, wenn Säure und Alkohol im molekularen Verhältnis 1 : 3 gemischt sind.

Nachdem ich mich selbst von dem großen Einfluß der Temperatur überzeugt hatte, war mein Bestreben, die Parallelproben — belichtet und unbelichtet — ein und derselben Temperatur auszusetzen. Dies war aber mit Schwierigkeiten verbunden. Durch Zuhilfenahme eines Thermostaten wäre es mir möglich gewesen, eine konstante Temperatur herzustellen; doch wäre ich auch hiermit nicht zum Ziele gekommen, denn ich stellte fest, daß die Temperatur in den belichteten Gläsern keine konstante war, sondern sich jeweils nach der Außentemperatur (Luftzuleitungsvorrichtung im Lampengehäuse) einstellte. Um exakt zu arbeiten, mußte ich die nicht zu belichtenden Proben derselben schwankenden Temperatur aussetzen, was mir indessen unmöglich war, zumal die Versuche sich über die Nacht erstreckten. Ich versuchte nun, die Parallelproben ebenfalls an die Lampe zu bringen, wozu ich aber Gläser benötigte, die wohl die gleiche Wärme wie die Quarzgläser, aber nicht die ultravioletten Strahlen hindurchlassen. Trotz vielfacher Bemühungen gelang es mir nicht, ein geeignetes Glas ausfindig zu machen. Die Fa. Schott & Gen. in Jena (Schwesterfirma von Carl Zeiß), an die ich mich der

Zuständigkeit halber wandte, schickte mir bereitwilligst Proben von Reagenzgläsern aus dem sogenannten Fiolaxglas, das einen braunen Farbton aufweist. Leider konnte mir die Firma keine Angaben machen, bis zu welcher Wellenlänge das Fiolaxglas Strahlen absorbiert. Deshalb suchte ich dies auf chemischem Wege zu ermitteln, und zwar zuerst nach der von Meyer und Bering[1]) angegebenen Methode, nach der aus einem Gemisch von Jodkalischwefelsäure durch Einwirkung der Strahlen, hauptsächlich der ultravioletten, Jod ausgeschieden wird, das colorimetrisch oder titrimetrisch bestimmt werden kann. Doch dieses Verfahren erwies sich als ungeeignet, da das durch die ultravioletten Strahlen entwickelte Ozon, dessen Zutritt in die Gläser in der Nähe der Quarzlampe nicht zu verhindern ist, auch Jod aus dem Gemisch scheidet, so daß ich ganz unzuverlässige Resultate bekam; zudem laufen Jodmenge und Strahlenlänge, wie Meyer und Bering angeben, nicht parallel.

Zweitens versuchte ich die Durchlässigkeit des Fiolaxglases für ultraviolette Strahlen mit dem Quecksilberoxalataktinometer nach Eder[2]) herauszufinden. Eder bringt eine Mischung von Ammoniumoxalat und Sublimat in den Bereich des ultravioletten Lichtes; nach der Formel:

$$2\,HgCl_2 + 2\,COONH_4 = 2\,HgCl + CO_2 + 2\,NH_4Cl$$

---

[1]) A. Hackradt, Strahlentherapie, Orig. Bd. 10, H. 2. 1920. Seite 1137—1144.

[2]) Wiener Sitzungsberichte 80. 1879. Seite 169.

fällt durch die Strahlenwirkung Kalomel aus, das durch Wägung bestimmt wird. Freilich ist die Lichtwirkung nicht ausschließlich dem Ultravioletten — wenn auch zum größten Teil — zuzuschreiben. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Temperatur bei obiger Reaktion ebenfalls eine Rolle spielt, und daß sie deshalb strenge zu berücksichtigen ist.

Nach Stoermer[1]) wird o-Cumarsäure durch Einwirkung ultravioletter Strahlen in Cumarin umgewandelt. Diese Reaktion, die für meinen Zweck die geeignetste schien, wandte ich endgültig zur Untersuchung des Fiolaxglases an. Die experimentellen Ergebnisse zeigt folgende Tabelle.

7. Versuch.

Belichtet im	Reaktionsgemisch	Ergebnis nach 24 stünd. Belichtung
Quarzglas	$CH_3COOH : CH_3OH = 1 : 10$	11,5 % Veresterung
Fiolaxglas	$CH_3COOH : CH_3OH = 1 : 10$	11,4 % Veresterung
Quarzglas	1,2 gr $HgCl_2$ (in 30 ccm H_2O) + 0,55 gr $\begin{vmatrix} COONH_4 \\ COONH_4 \end{vmatrix}$ (in 10 ccm H_2O)	0,9780 gr HgCl = 93,7 %
Fiolaxglas	1,2 gr $HgCl_2$ (in 30 ccm H_2O) + 0,55 gr $\begin{vmatrix} COONH_4 \\ COONH_4 \end{vmatrix}$ (in 10 ccm C_2O)	0,9722 gr HgCl = 93,2 %
		% Cumarinbildung
Quarzglas	2 gr Cumarsäure + 20 ccm CH_3OH	43,7 } Verhältnis = 5,8 : 1
Fiolaxglas	2 gr Cumarsäure + 20 ccm CH_3OH	7,5 }

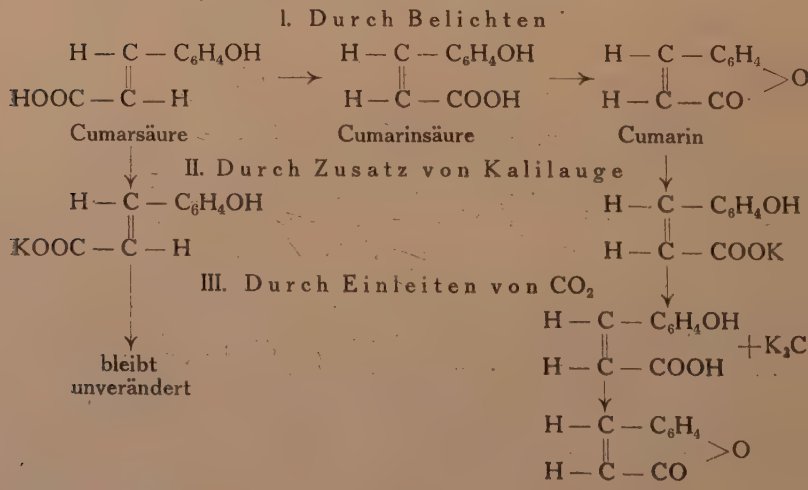
[1]) Ber. d. dtsch. Chem. Ges. 1909 (4). 4867.

Bei der quantitativen Trennung der Cumarsäure vom gebildeten Cumarin stieß ich anfangs auf Schwierigkeiten. Schließlich verfuhr ich folgendermaßen:

Nach dem Belichten versetzte ich die Lösung mit 10prozentiger Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, dann destillierte ich den Methylalkohol auf dem Wasserbade ab und leitete hierauf Kohlensäure ein. Nach dem Abkühlen schied sich das Cumarin aus, das ich mit Aether aufnahm, diesen verdunstete und vom Rückstand nach Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt bestimmte, der mit dem des Cumarins übereinstimmte (65 67 °). Die wässerige Lösung enthielt das Kaliumsalz der Cumarsäure; diese fällte ich mit verdünnter Salzsäure aus und wog sie nach dem Trocknen im Trockenschrank.

Schmelzpunkt { Gefunden: 200—203 °
Angegeben: 200—202 °

Der chemische Vorgang, der bei der Cumarinbildung vor sich geht, ist wahrscheinlich folgender:



Die physikalische Untersuchung des Fiolaxglases, die ich im hiesigen physikalischen Institut, dank der Unterstützung Herrn Professor Füchtbauer, anstellen ließ, ergab, daß das Fiolaxglas in der Stärke meiner Gläser ca. 5 % der ultravioletten Strahlen durchläßt.

In der Literatur [1]) fand ich eine Abhandlung [2]), in der Fritz Schanz sein Euphosglas, das von 400 $\mu\mu$ an alles Ultraviolett absorbieren soll, beschreibt. Auf meine Anfrage bei der Firma Putzler, Glashüttenwerke in Penzig i. Schl., die das Euphosglas des inzwischen verstorbenen Dr. Schanz herstellt, erhielt ich in liebenswürdigster Weise Auskunft und Proben des grünlichgefärbten Euphosglases. Die Untersuchung dieser Glassorte und die Arbeit damit erübrigte sich indessen, da ich zur Ueberzeugung gekommen war, daß ich selbst mit einem Glase, das alle ultravioletten Strahlen absorbiert, nicht zum vollen Erfolge gekommen wäre. Es wäre mir nämlich nicht möglich gewesen, konstante und genau meßbare Temperatur herzustellen, welche doch, wie ich auch selbst experimentell gezeigt habe, bei der Veresterung eine erhebliche Rolle spielt. Um nun nach jeder Richtung hin zuverlässige Resultate zu erhalten, kam ich auf den Gedanken, einen Apparat zu konstruieren, in dem ich gleichzeitig belichtete und unbelichtete Proben bei absolut gleicher Temperatur anstellen könnte. Diesen Apparat, zu dessen Beschreibung ich

---

[1]) Albrecht von Graeffs Archiv für Ophthalmologie 103. 158 bis 180. (1920).

[2]) Dr. Fritz Schanz, Dresden: Der Gehalt des Lichtes an Ultraviolett.

nun übergehen will, ließ ich durch den hiesigen Universitätsmechaniker E. Fischer ausführen.

Ein schematisches Bild vom Grundriß des Apparates zeigt die nachfolgende Fig. 3. Durch die Halbkreisform des Thermostaten sind alle Gläser gleich weit von der Quarzlampe entfernt, die Distanz beträgt 11 cm. Der Apparat ist aus Zinkblech hergestellt und mit einem

Schematischer Grundriß des Thermostaten für Belichtungszwecke. (Decabgehoben.)

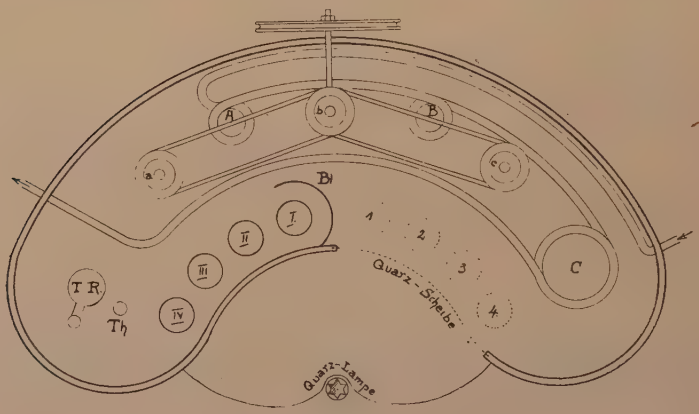


Fig. 3.

Filzmantel umkleidet. Der Wasserinhalt beträgt ca. 12 Liter. Ein Blechdeckel, mit den nötigen Löchern für die Quarz- und Fiolaxgläser versehen, verhütet den Staubzutritt und die Wasserverdunstung. Auf der rechten Seite, der Lampe zugekehrt, ist eine gewölbte Quarzscheibe eingelassen, hinter der die Quarzgläser (1—4) mit den zu belichtenden Proben aufgestellt werden. Auf der linken Hälfte, die durch eine Blende (Bl) aus Blech abgedichtet ist, befinden sich die Proben, die vor den

ultravioletten Strahlen geschützt werden müssen. Um sicher zu gehen, daß jede Bestrahlung ausgeschlossen war, verwendete ich in diesem Teil des Apparates Fiolaxgläser (I.—IV.), die zudem, wie schon angeführt, den größten Teil des Ultravioletts absorbieren. In den Thermostaten sind eine große (C) und 2 kleinere (A und B) Kühlschlangen aus dünnem Bleirohr eingebaut, die es ermöglichen, trotz der großen Wärmeentwicklung der Quarzlampe, die Temperatur konstant bei kühlerem Wetter auf ca. 15° C. zu halten. Mit Ansteigen der Außentemperatur und somit der Erwärmung des Kühlwassers ist natürlich eine Aenderung der Wärmegrade im Thermostaten verbunden. Das dreiachsige Rührwerk (a, b und c) mit je zwei Rührschaufeln in verschiedener Höhe wird durch einen Motor von $^1/_8$ PS betrieben. Durch Zwischenschaltung eines Regulierwiderstandes wird der Gang genau reguliert. Die Zuverlässigkeit des Motors richtet sich nach seiner Tourenzahl, je schneller er läuft, desto geringer ist die Möglichkeit, daß er versagt. Zu viele Umdrehungen darf aber das Rührwerk nicht machen, um Spritzen zu vermeiden; deshalb verminderte ich diese durch Anbringen eines Zahnradsystems. Ein gutes Rührwerk ist unbedingt erforderlich, denn durch die Quarzscheibe gehen neben den Lichtauch Wärmestrahlen, und so würden die belichteten Proben im Thermostaten höher erwärmt werden als die Proben im abgeblendeten Teil, wenn nicht das Wasser in steter Bewegung gehalten würde. Nebenbei möchte ich bemerken, daß ich mit diesem Rührwerk sehr gute Erfahrung gemacht habe; es war oft eine ganze Woche

ohne Unterbrechung im Gange, ohne jemals zu versagen. Durch kleine Thermometerchen, die ich in die verschiedenen Gläser brachte, habe ich mich mehrfach überzeugt, daß sich die Temperatur in allen Gläsern auf gleicher Höhe hielt. Ein Thermoregulator (T. R.) und ein Regulierventil sorgt für die richtige Gaszufuhr. Was die Temperatur anbetrifft, wurde diese im Thermostaten bei allen Versuchen mittels eines und desselben Thermometers (Th.) bestimmt, welches das Ablesen bis $^1/_{10}$ Grad ermöglicht. Die Wasserschicht zwischen der Quarzscheibe und den Gläsern beträgt 1 Zentimeter. Jede Woche wurde der Apparat gründlich gereinigt und mit frischem, destilliertem Wasser neu gefüllt, denn nur reines Wasser läßt die ultravioletten Strahlen gut durch.

Fig. 4.

Da bei höherer Temperatur aus den Gläsern Methylalkohol entweichen kann, und dadurch die Säurekonzentration eine andere wird, was unrichtige Resultate zur Folge hat, habe ich für die Quarz- und Fiolaxgläser beim Glasbläser Kühler anfertigen lassen, die ich, nebenbei bemerkt, schon seit dem Versuch 1 benutzte.

Nebenstehende Figur 4 zeigt die Form der Kühler, 4 Stück wurden hintereinandergeschaltet. Um das Platzen der Schläuche bei Luftmitreißen des Wassers zu verhindern und um einen regelmäßigen Wasserstrom zu erzielen, ließ ich das Wasser vom Wasserhahn erst in ein hochgestelltes Reservoir fließen und von dort in die Kühler.

In allen nachfolgenden Versuchen sind die Proben 1–4 in Quarzgläsern den ultravioletten Strahlen aus-

gesetzt, während die Proben I—IV in Gläsern aus Fiolaxglas unbelichtet sind.

8. Versuch.

Belichtungszeit: 48 Stunden. Temperatur konstant 12 ° C.

Reaktionsgemisch

Salicylsäure : Methylalkohol = 1 : 30.

1. } I. } je 20 ccm Säure-Alkoholgemisch

2. } II. } je 20 ccm Säure-Alkoholgemisch + 0,05 ccm HCl 10 %ig (= 0,025 % HCl)

3. } III. } je 20 ccm Säure-Alkoholgemisch + 0,1 ccm methylalkoholisches Uranylacetat 20 %ig (≈ 0,1 % Uranylacetat)

4. } IV. } je 20 ccm Säure-Alkoholgemisch + 0,3 ccm methylalkohol. Chlorophyll konz.

In sämtlichen Gläsern wurde sowohl nach 24 als auch nach 48 Stunden keine Veresterung konstatiert. o-substituierte Benzoësäuren haben bekanntlich stets eine kleine Esterifizierungsgeschwindigkeit. Gerade deshalb verwendete ich Salicylsäure, um den Einfluß der ultravioletten Strahlen besser feststellen zu können. Einzig in den beiden Gläsern mit Salzsäure als Katalysator konnte ein geringer Estergeruch wahrgenommen werden, titrimetrisch jedoch war der Ester nicht nachzuweisen. Uranylacetat und Chlorophyll habe ich nicht als Katalysatoren zugesetzt, d. h. nicht um die Wasserstoffkonzentration zu erhöhen, sondern als optische Sensibilisatoren, d. h. um die Absorption ultravioletter Strahlen zu steigern. Da Uransalze und vermutlich auch Chlorophyll das Ultraviolette stark absorbieren, kam ich

auf den Gedanken, daß dadurch das Reaktionsgemisch in einen höheren Erregungszustand versetzt und folglich die Veresterung beeinflußt würde. Doch weder in den belichteten noch den unbelichteten Proben trat eine Veresterung ein. Während die Lösung mit Uranylacetat im Fiolaxglas nach 48 Stunden ihre ursprüngliche, schwach gelbliche Färbung beibehalten hatte, war sie im Quarzglas nach dem Belichten goldgelb gefärbt. Auch die Grünfärbung des Chlorophylls wurde durch die ultravioletten Strahlen bald zerstört, dagegen blieb sie in der unbelichteten Probe selbst nach 48 Stunden unverändert. Demnach hat das Ultraviolett wohl einen Einfluß auf das Uranylacetat und das Chlorophyll, nicht aber auf die Veresterung.

Da meine Vorgänger einen großen Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Veresterung fanden und ich hingegen durchaus keinen, nahm ich an, daß die Quarzlampe nicht in Ordnung sei, sie wurde deshalb von Herrn Prof. Stoermer aus nach Heraeus-Hanau zur Reinigung und Auffrischung geschickt.

9. Versuch.

Quecksilberoxalataktinometer nach Eder.

$$2\,HgCl_2 + \begin{vmatrix} COONH_4 \\ \\ COONH_4 \end{vmatrix} = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl$$

Angewandt wurde 1 Mol Ammonoxalat im Ueberschuß, also 2 Mole Sublimat auf 2 Mole Ammonoxalat, in Wasser gelöst. Der Versuch wurde im Quarzthermo-

staten bei 15 ° C. ausgeführt, ein Teil der Gläser wurde den Strahlen ausgesetzt und der andere in die abgeblendete Hälfte des Apparates gestellt. Die Proben wurden gleich nach den verschiedenen Zeitintervallen abgenutscht, der weiße Niederschlag (Kalomel) mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, im Trockenschrank bei ca. 80 ° getrocknet und nachher gewogen.

Zeit	% Kalomel-Ausscheidung			
	Belichtet im		Unbelichtet im	
	Quarzglas	Fiolaxglas	Quarzglas	Fiolaxglas
1/4 Stunde	6,5			
1/2 Stunde	11,6			
1 Stunde	20,1			
2 Stunden	34,2			
3 Stunden	45,3			
4 Stunden	54,5	0,3		
6 Stunden	66,4	0,4		
24 Stunden			0	0

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Kalomelausscheidung tatsächlich eine typische Lichtreaktion ist, und zwar wirken, wie Eder auch hervorhebt, hauptsächlich die ultravioletten Strahlen, denn im Fiolaxglas, das im belichteten Teile des Thermostaten sicher sichtbare Strahlen durchläßt, wurden nur Spuren von Kalomel ausgeschieden. Auf physikalischem Wege war es mir in Ermangelung der hierzu nötigen Apparate unmöglich, die Lichtintensität der Quarzlampe festzustellen. Durch diesen Versuch glaube ich einige Anhaltspunkte für diese erhalten zu haben. Er läßt auch unzweifelhaft erkennen, daß in den unbelichteten Teil

des Apparates keine ultravioletten Strahlen gelangen, und daß das Fiolaxglas nur wenig solcher hindurchläßt.

10. Versuch.

Essigsäure bezw. Benzoësäure und Methylalkohol in verschiedenen Konzentrationen ohne Katalysator.

Versuchsdauer: 48 Stunden. Temperatur: 15° C.

$CH_3COOH : CH_3OH$	% Esterbildung nach 48 Stunden	
	Belichtet	Unbelichtet
1 : 1	5,5	5,5
1 : 2	8,5	8,7
1 : 3	9,8	10,0
1 : 5	8,6	8,5
1 : 10	5,0	5,1
1 : 20	3,1	3,0
1 : 30	1,8	2,0
$C_6H_5COOH : CH_3OH$		
1 : 23,8 + 0,11 % HCl	15,9	16,4

Einen ähnlichen Versuch habe ich schon früher (siehe Versuch 6) ausgeführt, allerdings ohne Belichtung und von nur 24stündiger Dauer. Bezüglich des Einflusses der Konzentration ist das Ergebnis dasselbe wie dort. Auf jedem Fall geht aus diesem Versuch deutlich hervor, daß die ultravioletten Strahlen keinen Einfluß auf die Veresterung haben; unbelichtet wurde zum Teil sogar etwas mehr verestert als belichtet; freilich liegen die geringen Unterschiede noch innerhalb der Fehlergrenze.

11. Versuch.

Essigsäure und Methylalkohol in verschiedenen Konzentrationen mit 0,025 % Salzsäure.

Temperatur kontant 15° C.
Gläser 1—4 u. 1'—3' belichtet. Gläser I—IV und I'—III' unbelichtet.

$CH_3COOH : CH_3OH$	Gläser	% Esterbildung nach								
		1 Std.	2 Std.	3 Std.	4 Std.	5 Std.	6 Std.	24 Std.	30 Std.	50 Std.
1 : 1	1	5,7	10,5	14,2	16,8	19,0	20,7	38,3	41,4	48,8
	I	5,7	10,5	14,2	16,8	19,0	20,7	38,3	41,4	48,8
1 : 2	2	9,9	16,8	21,4	24,7	27,5	30,0	50,9	54,0	61,9
	II	9,9	16,8	21,4	24,7	27,5	30,0	50,9	54,0	61,9
1 : 3	3	13,5	21,2	25,8	29,3	32,4	35,2	58,1	61,8	69,2
	III	13,5	21,2	25,8	29,3	32,4	35,2	58,1	61,8	69,2
1 : 5	4	18,3	26,7	32,6	36,7	40,5	43,7	69,2	73,3	80,0
	IV	18,3	26,7	32,6	36,7	40,5	43,7	69,2	73,3	80,0
1 : 10	1'	24,0	33,3	40,6	46,3	50,9	54,8	83,0	86,5	92,3
	I'	24,0	33,3	40,6	46,3	50,9	54,8	83,0	86,5	92,9
1 : 20	2'	28,7	39,5	49,3	56,2	61,6	66,3	93,1	95,1	97,3
	II'	28,7	39,5	49,3	56,2	61,6	66,3	93,1	95,1	97,7
1 : 30	3'	31,8	45,0	55,1	62,9	68,4	73,1	96,0	96,8	98,0
	III'	31,8	45,0	55,1	62,9	68,4	73,1	96,0	96,8	98,3

Aus diesem Versuch ist zu schließen, daß auch bei Anwesenheit von Salzsäure als Katalysator die ultravioletten Strahlen die Veresterung nicht beeinflussen. Wie die Figur 5 zeigt, ist der Verlauf der Veresterung bei verschiedenen Konzentrationen mit Salzsäure ein ganz anderer als ohne Katalysator; während dort die Geschwindigkeit am größten ist, wenn Säure und Alkohol im molekularen Verhältnis von 1 : 3 stehen, steigt sie hier regelmäßig mit Zunahme der Alkoholmenge.

Graphische Darstellung des Einflusses der Konzentration auf Essigsäure und Methylalkohol auf die Veresterung nach verschiedenen Zeiten, mit Salzsäure als Katalysator.

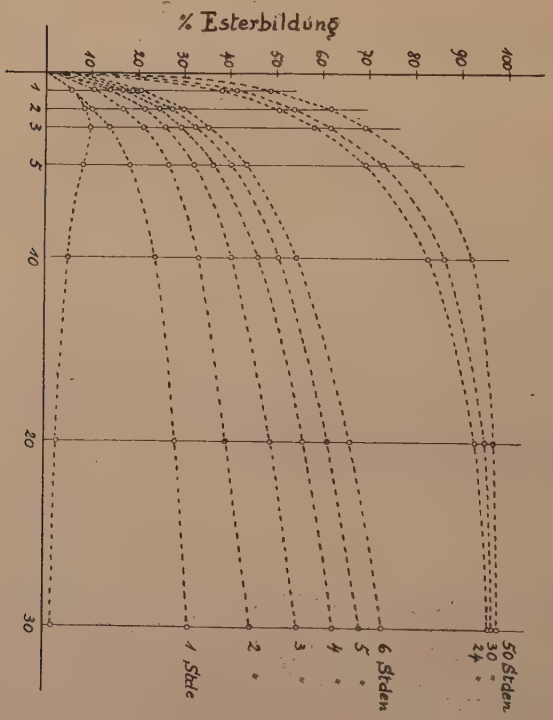


Fig. 5.

X Mole Methylalkohol, die mit einem Mol Essigsäure gemischt wurden, ergaben in verschiedenen Zeiten Y % Esterbildung. Die unterste Kurve veranschaulicht die Ergebnisse von Versuch 10 (Esterbildung nach 48 Stunden ohne Katalysator, ebenfalls bei 15° C.).

12. Versuch.

Temperatur schwankend, im Maximum 46° C.

	$CH_3OOH : CH_3OH$	$^{2,5}/_{10}$ ccm Lösung verbrauchen			% Esterbildung
		vor dem Belichten	nach 24 Stunden Belichtung		
1	1 : 2	12,80 / 12,85 → 12,82 ccm KOH $^{n}/_{10}$	10,0 / 9,9 → 9,95	9,98 ccm KOH $^{n}/_{10}$	22,2
2			10,0 / 10,02 → 10,01		
I			9,94 / 9,90 → 9,92	9,95 ccm KOH $^{n}/_{10}$	22,3
II			10,0 / 9,95 → 9,98		
3	1 : 20	16,10 / 16,15 → 16,12 ccm KOH $^{n}/_{10}$	14,60 / 14,58 → 14,59	14,62 ccm KOH $^{n}/_{10}$	9,3
4			14,65 / 14,65 → 14,65		
III			14,60 / 14,52 → 14,56	14,58 ccm KOH $^{n}/_{10}$	9,4
IV			14,60 / 14,60 → 14,60		

Dieser Versuch, der gewissermaßen eine Wiederholung von Versuch 10 ist, aber bei höherer Temperatur ausgeführt wurde, ließ auch keinen Einfluß des Ultravioletts auf die Veresterung erkennen. Je zwei Quarzgläser und Fiolaxgläser wurden mit derselben Lösung beschickt und nach 24 Stunden aus jedem Glase zwei Proben titriert. Wenn man den Durchschnitt von den erhaltenen 4 Werten der belichteten Gläser von der Konzentration 1 : 2 mit dem der unbelichteten Gläser vergleicht, ersieht man, daß der geringe Unterschied weit in der Fehlergrenze liegt; dasselbe läßt sich von den Werten der Konzentration 1 : 20 sagen.

13. Versuch.

Belichtungszeit: 18 Stunden

Versuchsdauer: 24¾ Stunden. Temperatur ca. 40° C.

Belichtet: von mittags 11^{45} Uhr bis morgens 1^{45} Uhr und von morgens 8^{30} Uhr bis mittags 12^{30} Uhr.

Temperatur in der Zwischenzeit (Stromunterbrechung) auch 40° C.

Gläser	Reaktionsgemisch	% Esterbildung
1 I	Isovaleriansäure : Methylalkohol = 1 : 20	0
2 II	Methylalkoholische Palmitinsäure 2,36 %ig	0
3 III	Benzoësäure : Methylalkohol = 1 : 30 + 0,025 % HCl	5,8
		% Cumarinbildung
4 IV	je 2 gr Cumarsäure + 20 ccm Benzol	1½ 0

Auch bei Isovaleriansäure, Palmitinsäure und Benzoësäure war bei der Veresterung kein Einfluß der Strahlen zu beobachten. Da Palmitinsäure in Methylalkohol nur schwer löslich ist, wurde eine gesättigte Lösung hergestellt, sie löste sich zu 2,36 %. Infolge der Hydrolyse des Kaliumpalmitats durfte beim Titrieren kein Wasser zugegen sein; die wässerige Kalilauge wurde deshalb in diesem Falle durch alkoholische KOH ersetzt.

In den Gläsern 4 und IV wurden Cumarsäure und Benzol zusammengebracht; da aber von der Säure nur wenig in Lösung ging, fand auch nur wenig Cumarinbildung im belichteten Glase 4 statt.

14. Versuch.

Belichtungszeit: 48 Stunden.

Anfangstemperatur 36°, Anstieg auf 45°, konstant (45° C.) nach 8 Stunden.

Gläser	Reaktionsgemisch	% Esterbildung
1 I	Isovaleriansäure : Methylalkohol = 1 : 20 + 0,025% HCl	96,7 96,9
2 II	Methylalkoholische Palmitinsäure 2,20%ig	0 0
3 III	Benzoësäure : Methylalkohol = 1 : 30 + 0,025% HCl	20,7 21,7
		% Cumarinbildung
4 IV	je 20 ccm 10%ige methylalkoholische Cumarsäure	38,3 0

	Gefunden	Angegeben
Schmelzpunkt des Cumarins	65—67°	67°
Schmelzpunkt d. zurückgewonnenen Cumarsäure	200—203°	200—202°

Während im vorhergehenden Versuch i-Valeriansäure ohne Katalysator nach 18 Stunden gar nicht verestert wurde, trat hier nach 48 Stunden mit einer Spur Salzsäure belichtet und unbelichtet beinahe quantitative Veresterung ein. Palmitinsäure, wiederum mit alkoholischer Kalilauge titriert, veresterte sich auch nach 48 Stunden nicht. Zwischen der belichteten und unbelichteten Probe von methylalkoholischer Benzoësäure scheint ein Unterschied von 1% in der Veresterung zu

sein; doch dieser liegt in der Fehlergrenze, denn er entspricht nur 0,1 ccm Kalilauge. Demnach beeinflussen die Strahlen auch nach diesem Versuch die Veresterung nicht. Die Cumarsäure ging in Methylalkohol vollständig in Lösung; im belichteten Glase wurden 38,3 % Cumarin gebildet, im unbelichteten keine Spur, was auch leicht durch den Geruch wahrzunehmen war. Auch hier liegt ein Beweis vor, daß in die Fiolaxgläser im abgeblendeten Teil des Apparates keine ultravioletten Strahlen gelangen.

15. Versuch.

Aequimolekulare Mengen von essigsaurem Methyl und Wasser ohne und mit verschiedenen Katalysatoren wurden zum Versuch angesetzt. Ferner wurde wieder methylalkoholische Cumarsäure belichtet bezw. nicht belichtet, aber derselben Temperatur ausgesetzt.

Temperatur konstant 12° C.

$CH_3COOCH_3 : H_2O$	Katalysator	% Verseifung nach 24 Stunden		% Verseifung nach 48 Stunden	
		Belichtet	Unbelicht.	Belichtet	Unbelicht.
1 : 1	Ohne			0,69	0,38
1 : 1	0,025 % HCl	1,02	0,83	1,78	1,25
1 : 1	0,082 % Uranylacetat			0,61	0,44

2 gr Cumarsäure + 20 ccm CH_3OH	Cumarinbildung nach 48 Stunden	
	38 %	0 %

Nachdem ich bei den Veresterungsversuchen keinen Einfluß der ultravioletten Strahlen feststellen konnte, schien nach vorstehendem Versuch bei der umgekehrten Reaktion, der Verseifung, ein solcher einzutreten. Cumarin wurden bei 12° C. auch 38% gebildet, also gleichviel wie im Versuch 14, wo die Temperatur 45° C. betrug; sie scheint demnach im Zusammenhange mit den ultravioletten Strahlen keinen Einfluß auf die Umlagerung stereoisomerer Körper zu haben.

16. Versuch.

Temperatur in den ersten 6 Stunden 12° C., darauf Anstieg und nach 22 Stunden konstant 42° C.

$C_6H_5COOCH_3 : H_2O$	Katalysator	% Verseifung nach 48 Stunden	
		Belichtet	Unbelichtet
1 : 1	Ohne	0,07	0,06
1 : 1	0,025% HCl	0,11	0,09
1 : 1	0,088% Uranylacetat	0,08	0,07
$CH_3COOCH_3 : H_2O : CH_3OH$ = 0,87 : 1 : 5,65	0,025% HCl	3,22	3,05

Auch bei aromatischen Estern war nach diesem Versuch ein Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Verseifung, wenn auch, infolge der Reaktionsträgheit, in nur geringem Maße, zu konstatieren. Dieser, der vorige und Versuch 8 lassen erkennen, daß Uranylacetat als optischer Sensibilisator nicht geeignet ist. Da Wasser

und Ester zwei Schichten bilden und dadurch die Verseifung naturgemäß gehindert wird, habe ich in diesem Versuch die beiden Flüssigkeiten in zwei Gläsern (4 und IV) durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht und auch auf diese Weise einen Einfluß der ultravioletten Strahlen nachgewiesen.

17. Versuch.

Belichtungszeit : 6 Stunden. Temperatur konstant 40,0°.

			Nach 6 Stunden	
	$CH_3COOH : CH_3OH$	Katalysator	% Esterbildung	Säure
A 1	1 : 1	0,11% HCl	66,57	33,43%
A I			66,80	33,20%
B 2	1 : 10	0,11% HCl	97,23	2,77%
B II			97,37	2,63%
	$CH_3COOCH_3 : CH_3OH : H_2O$	Katalysator	% Verseifung	Ester
C 3	1 : 0 : 1	0,11% HCl	8,78	91,22%
C III			7,26	92,74%
D 4	1 : 9 : 1	0,11% HCl	2,64	97,36%
D IV			2,54	97,46%

Es wurden nebeneinander Veresterungs- und Verseifungsversuche ausgeführt.

$$\underset{\text{Proben A}}{CH_3COOH + CH_3OH} \rightleftarrows \underset{\text{Proben C}}{CH_3COOCH_3 + H_2O}$$

$$\underset{\text{Proben B}}{CH_3COOH + 10CH_3OH} \rightleftarrows \underset{\text{Proben D}}{CH_3COOCH_3 + H_2O + 9CH_3OH}$$

Die Proben A und C einerseits und B und D andererseits müßten bei Eintritt des Gleichgewichts dasselbe ergeben. Da der Versuch aber schon nach 6 Stunden abgebrochen wurde, ergab die Titration, daß trotz des starken Katalysators die Reaktion noch nicht beendet war.

18. Versuch.

Temperatur konstant 40,3° C.

Es wurden dieselben Lösungen wie im vorigen Versuch hergestellt. Dieser Versuch ist also nur eine Fortsetzung von jenem.

Wie die Tabelle auf der folgenden Seite erkennen läßt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung durch die ultravioletten Strahlen beschleunigt, die der Veresterung gehemmt. Demnach wirken die ultravioletten Strahlen nicht katalytisch, denn ein Katalysator, der einen gegebenen Vorgang beschleunigt, muß auch den entgegengesetzten Vorgang in gleichem Sinne beeinflussen; d. h. ein Katalysator beeinflußt nur die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems, nicht aber die Gleichgewichtskonstante. Diese Tatsache ist von den Wasserstoffionen bekannt, die sowohl die Veresterung als auch die Verseifung beschleunigen, das Gleichgewicht ist aber immer dasselbe mit und ohne Katalysator.

Bis zu 20 Stunden war ein deutlicher Unterschied bei der Verseifung zwischen den belichteten und unbelichteten Proben festzustellen, der Unterschied wurde ganz minimal nach dem Eintreten des Gleichgewichts.

Ergebnisse von Versuch 18 bezw. 17 nach

Gläser	6 Stunden		15 Stunden		20 Stunden		37 Stunden		60 Stunden	
	% Esterbldg.	Säure	% Esterbldg.	Säure	% Esterbldg.	Säure	% Esterbldg.	Säure	% Esterbldg.	Säure
1	66,57	33,43 %	71,30	28,70 %	71,65	28,35 %	71,65	28,35 %	71,04	28,96 %
I	66,80	33,20 %	71,30	28,70 %	71,81	28,19 %	71,81	28,19 %	71,81	28,19 %
2	97,23	2,77 %	97,17	2,83 %	97,17	2,83 %	97,01	2,99 %	96,91	3,09 %
II	97,37	2,63 %	97,17	2,83 %	97,17	2,83 %	97,17	2,83 %	97,17	2,83 %
	% Verseifung	Ester	% Verseifung	Ester	% Verseifung	Ester	% Verseifung	Ester	% Verseifung	Ester
3	8,78	91,22 %	17,87	82,13 %	23,12	76,88 %	28,09	71,91 %	28,19	71,81 %
III	7,26	92,74 %	15,25	84,75 %	21,76	78,24 %	28,09	71,91 %	28,09	71,91 %
4	2,64	97,36 %	2,33	97,67 %	2,33	97,67 %	2,61	97,39 %	2,88	97,12 %
IV	2,54	97,46 %	2,27	97,73 %	2,33	97,67 %	2,33	97,67 %	2,33	97,67 %
	Versuch 17		Versuch 18							

$CH_3COOCH_3 : H_2O : CH_3OH$ = 1 : 1 : 9 $CH_3COOCH_3 : H_2O$ = 1 : 1 $CH_3COOH : CH_3OH$ = 1 : 10 $CH_3COOH : CH_3OH$ = 1 : 1

Nach dem chemischen Gesetz

$$K = \frac{k}{k'}$$

ist die Gleichgewichtskonstante aber der Quotient aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten der einander gegenüberstehenden Reaktionen. Infolgedessen mußte unbedingt in meinem Falle auch eine Verschiebung des Gleichgewichts eintreten. Theoretisch sollten die Unterschiede im Gleichgewichtszustande in den Parallelproben (belichtet und unbelichtet) entsprechend den Unterschieden nach 6, 15 und 20 Stunden entschieden größer sein.

Eine Erklärung, daß sich größere Unterschiede in der Verseifung zwischen den beiden Parallelproben nach kurzer Zeit konstatieren ließen und nicht nach Erreichung des Gleichgewichts, mache ich mir folgendermaßen:

Der Verseifungsgrad z. B. nach 6 Stunden belichtet mit 8,78 % wäre unbelichtet gleichfalls erreicht worden, wenn ich dieses Gemisch noch längere Zeit miteinander hätte reagieren lassen. Da das photochemische Gleichgewicht, wenn ich es so nennen darf, vermutlich direkt vom Licht abhängt, ging dieses nach Aufhebung der Lichtwirkung sehr wahrscheinlich wieder auf das normale Gleichgewicht zurück. Dies würde sich vielleicht beweisen lassen, indem man den Säuregehalt direkt an der Lampe, also z. B. durch Leitfähigkeitsmessung bestimmen würde.

19. Versuch.

Belichtungszeit: 24 bezw. 48 Stunden.
Temperatur konstant 15° C.

In die Gläser 1 und I wurden je 20 ccm einer Lösung von Essigsäure, Methylalkohol, essigsaurem Methyl und Wasser gebracht, und zwar im Gewichtsverhältnis, das aus Versuch 18 berechnet wurde, wenn die Probe I das Gleichgewicht erreicht hatte.

Die Gläser 2 und II wurden mit aequimolekularen Mengen von essigsaurem Methyl und Wasser beschickt.

Die Proben 3 und III bestanden aus CH_3COOCH_3, CH_3OH und H_2O im molekularen Verhältnis 1 : 9 : 1.

In den Gläsern 4 und IV wurde benzoësaures Methyl mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge verseift.

In allen Fällen wurde ohne Katalysator gearbeitet.

	Reaktionsgemisch	Anfangs		Nach 24 Stunden		Nach 48 Stunden	
		% Ester	% Säure	% Ester	% Säure	% Ester	% Säure
1	$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$	72,29	27,71	71,86	28,14	70,59	29,41
I	im Gleichgewichtszustand	72,29	27,71	71,98	2,02	71,23	28,77
2	$CH_3COOCH_3 : H_2O = 1 : 1$	100	0			99,70	0,30
II		100	0			99,97	0,03
3	$CH_3COOCH_3 : H_2O : CH_3OH = 1 : 1 : 9$	100	0			99,15	0,85
III		100	0			100	0

Ich vermutete, daß im vorigen Versuch 18 das „Ultraviolett-Gleichgewicht“ in der Zeit, bis ich zum Titrieren kam, wieder auf das normale chemische Gleichgewicht zurückgegangen war. In diesem Versuch habe ich mich bemüht, in dem Glase 1 dieses verschobene Gleichgewicht zu konservieren. Wie es möglich ist, das hohen Temperaturen entsprechende Gleichgewicht durch schnelle Abkühlung infolge der dadurch herbeigeführten sehr starken Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit nur geringer Verschiebung festzulegen, glaubte ich durch Festfrieren des Ultraviolett-Gleichgewichts einen der Theorie mehr entsprechenden größeren Unterschied zwischen den Gleichgewichten, belichtet und unbelichtet, feststellen zu können. Aus dem Glase 1 wurde deshalb nach 24 bezw. 48 Stunden die zu titrierende Flüssigkeitsmenge im Bereiche der ultravioletten Strahlen herauspipettiert, möglichst schnell in 10 ccm gefrorenes, destilliertes Wasser gebracht und darauf schnell titriert. Doch auch durch diese Maßnahme gelang es mir nicht, das Gewünschte zu finden, was ich aber lediglich äußeren Umständen zuschreibe.

Die Proben 2 und 3 zeigen wieder eine Beschleunigung der Verseifung durch ultraviolette Strahlen.

Um den Einfluß des Ultravioletts bei der Verseifung besser messen zu können, habe ich bei allen bisherigen Versuchen mit Wasser und nicht mit Alkali verseift, denn für meine Untersuchungen hätte sich auch bei gewöhnlicher Temperatur die Verseifung mit Lauge zu schnell vollzogen. Da aromatische Ester sich aber bei der Verseifung zu träge verhalten, versuchte ich die

Reaktion in den Gläsern 4 und IV mit alkoholischer Kalilauge zu beschleunigen. Doch auch Benzoësäureester wurde dadurch viel zu schnell verseift, so daß das Ester-Kalilauge-Gemisch in beiden Gläsern bald nach dem Zusammengeben fast erstarrte, indem sich benzoësaures Kalium ausschied. Deshalb konnte natürlich ein Einfluß der ultravioletten Strahlen nicht konstatiert werden.

20. Versuch.

Temperatur konstant 15 ° C.

Gläser	Reaktionsgemisch	Nach 48 Stunden	
		% Verseifung	Ester
1	je 10 ccm $CH_3COOCH_3 + H_2O$ (1 : 1)	0,19	99,81%
I	+ 10 ccm Aceton	0,01	99,99%
2	$CH_3COOCH_3 + H_2O + CH_3OH$ (1 : 1 : 2)	0,47	99,53%
II		0	100%
3	je 10 ccm $C_6H_5COOCH_3 + H_2O$ (1 : 1)	0,13	99,87%
III	+ 20 ccm Aceton + 0,11% HCl	0,05	99,95%
4	$C_6H_5COOCH_3 + H_2O + CH_3OH$ (1 : 1 : 9)	0,11	99,89%
IV	+ 0,11% HCl	0,06	99,94%

In den bisherigen Versuchen habe ich, um Ester und Wasser mischbar zu machen, Methylalkohol zugegeben. Nach der Formel

Ester + Wasser ⇄ Säure + Alkohol

muß dem Massenwirkungsgesetz zufolge bei Zugabe von Alkohol der Verseifungsprozeß gehindert werden. Aus diesem Grunde verwendete ich in obigem Versuch ein indifferentes Lösungsmittel, nämlich Aceton. Doch die Resultate fielen nicht besser aus, sodaß ich beim Methylalkohol verblieb.

21. Versuch.

Verseifung von essigsaurem und i-valeriansaurem Methyl mit und ohne Salzsäurezusatz.

Temperatur: 15° C.

Ester	Ester : H_2O : CH_3OH	Katalysator	% Verseifung nach 24 Std. Belichtet	24 Std. Unbel.	48 Std. Belichtet	48 Std. Unbel.	72 Std. Belichtet	72 Std. Unbel.	Fehlergrenze
Essigsaures Methyl	1 : 1 : 9	Ohne					1,56	0,05	0,03 %
	1 : 1 : 9	0,025 % HCl	1,75	1,65					
	1 : 10	0,025 % HCl			3,88	3,66			0,02 %
i-Valeriansaures Methyl	1 : 1 : 9	Ohne					1,57	0,14	0,03 %
	1 : 1 : 9	0,025 % HCl	0,62	0,55					
	1 : 10	0,025 % HCl			0,32	0,13			0,02 %

Dieser Versuch zeigt, was schon aus den vorigen Versuchen hervorgeht, daß mit Salzsäure der Einfluß der ultravioletten Strahlen nicht so deutlich hervortritt als ohne Katalysator. Deshalb wurde der nachfolgende Versuch ohne Salzsäurezusatz ausgeführt. Was die Fehlergrenze anbetrifft, ist diese bei den Verseifungsentschieden kleiner als bei den Veresterungsversuchen, da zur Titration immer die ganze Lösung verwendet werden konnte. In obenstehendem und dem folgenden

Versuch habe ich angenommen, daß der Titrationsfehler 0,1 ccm KOH beträgt und daraus die Fehlergrenze errechnet.

22. Versuch.

Verseifung einiger Fettsäure-Methyl- bezw. Glycerinester.

Temperatur konstant 15 ° C.

Ester	Ester : H_2O : CH_3OH	% Verseifung n. 72 Std.		
		Belichtet	Unbelichtet	Fehlergrenze
Essigsaures Methyl	1 : 1 : 9	1,81	0,05	0,03 %
	1 : 50	0,94	0,03	0,04 %
Propionsaures Methyl	1 : 1 : 9	2,98	0,41	0,03 %
	1 : 50	1,42	0,47	0,05 %
n-Buttersaures Methyl	1 : 1 : 9	1,78	0,15	0,03 %
	1 : 50	0,86	0,12	0,06 %
i-Buttersaures Methyl	1 : 1 : 9	**4,29**	0,07	0,03 %
	1 : 50	**1,58**	0,09	0,06 %
n-Valeriansaures Methyl	1 : 1 : 9	0,67	0,06	0,03 %
	1 : 50	0,42	0,04	0,07 %
i-Valeriansaures Methyl	1 : 1 : 9	**1,89**	0,06	0,03 %
	1 : 50	**0,90**	0,05	0,07 %
n-Capronsaures Methyl	1 : 1 : 9	0,98	0,13	0,06 %
n-Heptylsaures Methyl	1 : 1 : 9	1,61	0,12	0,04 %
Caprylsaures Methyl	1 : 1 : 9	0,81	0,06	0,04 %
Acetin (Mono)	1 : 1 : 9	2,23	0,67	0,03 %
(wasser-löslich)	1 : 50	3,38	0,84	0,06 %
Diacetin	1 : 2 : 9	1,41	0,10	0,02 %
Triacetin	1 : 3 : 9	0,90	0,06	0,01 %
	1 : 50	0,83	0,05	0,02 %
Benzoësaures Methyl	1 : 1 : 9	0,21	0,04	0,03 %
	1 : 50	0,07	0,03	0,06 %
Benzoësaures Methyl	1 : 1 : 9 + 0,025 % HCl	0,39	0,07	0,03 %
	1 : 50 + 0,025 % HCl	0,12	0,04	0,06 %

Bei sämtlichen zur Verwendung gelangten Estern war ein deutlicher Einfluß der ultravioletten Strahlen wahrzunehmen. Im allgemeinen war dieser größer, wenn nur Ester und Wasser gemischt wurden und nicht noch Alkohol hinzukam, was schon aus dem bei Versuch 20 Gesagten hervorgeht. Wenn der Einfluß der ultravioletten Strahlen außer acht gelassen wird, wächst der Unterschied in der Verseifung zwischen den Proben mit und ohne Alkohol mit der Löslichkeit des Esters in Wasser, was in diesem Versuch bei den drei verschiedenen Glycerinestern besonders deutlich hervortrat.

Nach Reicher[1]) spielt bei der gewöhnlichen Verseifung, also bei Ausschluß der ultravioletten Strahlen, die Art der Säure bei der Verseifungsgeschwindigkeit keine Rolle. Ich führe hier eine Zusammenstellung von Reichers Resultaten an.

Verseifung von Aethylestern verschiedener Säuren mit Natronlauge bei 14,4°.

K = Geschwindigkeitskonstante der Verseifung

	K
Essigsäure-Aethylester	3,204
Propionsäure-Aethylester	2,816
n-Buttersäure-Aethylester	1,702
i-Buttersäure-Aethylester	1,731
n-Valeriansäure-Aethylester	0,614
Benzoësäure-Aethylester	0,830

Die Geschwindigkeit der Verseifung richtet sich nicht danach, ob die Säure primär, sekundär oder tertiär ist, die Carboxylgruppe also an CH_2, CH oder C gebunden ist. — In vorstehender Tabelle 22 ist das

[1]) A. 228, 257 (1885).

Verhalten der Iso-Ester (i-buttersaures und i-valeriansaures Methyl) sehr auffällig. Sie wurden durch das ultraviolette Licht viel leichter verseift als die normalen Ester. Offenbar müssen die Verbindungen mit verzweigter Kette mehr Ultraviolett absorbieren als die mit gerader Kette; dadurch wird das System in einen höheren Erregungszustand versetzt, d. h. die ultravioletten Strahlen erhöhen bei der Verseifung die Zusammenstöße von Wasser- und Estermolekülen.

Da die Zuverlässigkeit der in der Tabelle 22 angegebenen Zahlen für die Prozente der Verseifung trotz genauen Arbeitens noch viel zu wünschen übrig läßt, war eine Berechnung z. B. der Geschwindigkeitskonstanten zwecklos. Die gebildete Säure von der gesamten Lösung der Gläser wurde gleich nach Abschluß der Belichtung bezw. Erwärmung titriert und nach dem Verbrauch der Kubikzentimeter Kalilauge die Prozente der Verseifung berechnet; x^0_0 Verseifung heißt $x^0/_0$ der theoretischen Säuremenge sind gebildet worden. Genau ist allerdings diese titrimetrische Methode nicht. Der Umschlag ist nicht sehr scharf, da die zugesetzte Kalilauge bei einem Ueberschuß Ester verseift und die Rotfärbung des Phenolphtaleins dadurch wieder verschwindet. Die Verseifung nimmt jedoch etwas Zeit in Anspruch und daher ließ sich diese Methode trotzdem verwenden. Einzig Ameisensäureester, der durch Kalilauge fast momentan verseift wird, mußte ausgeschlossen werden. Eine gewisse Rolle scheint auch die Reinheit der Ester bei der Verseifung zu spielen, freilich ist dieses nur auf die Verseifung als solche zu beziehen,

auf die Wirksamkeit der ultravioletten Strahlen hierbei trifft es nicht zu. Um Verluste der zum Teil sehr kostbaren und mir nur in geringer Quantität zur Verfügung stehenden Ester zu verhindern, mußte ich von einer gründlichen Reinigung derselben absehen.

Ueber die Anilid-Bildung und -Verseifung.

Bei meinen bisherigen Untersuchungen über die Veresterung gelang es mir nicht, mit Hilfe der ultravioletten Strahlen eine Beschleunigung, wie sie Cappel in seiner Arbeit nachgewiesen hatte, festzustellen. Aus meinen Versuchen resultiert gerade das Gegenteil, nämlich eine hemmende Wirkung des Ultravioletts auf die Veresterung, hingegen fand ich einen begünstigenden Einfluß auf die Verseifung von Estern. Dieses sehr merkwürdige Ergebnis veranlaßte mich, auch auf die Untersuchungen von Joh. Lappenbusch[1]), die der Wirksamkeit der ultravioletten Strahlen einen beschleunigenden Einfluß auf die Anilidbildung zuschreibt, näher einzugehen.

23. Versuch.

Es wurden aequimolekulare Mengen von Essigsäure und Anilin gemischt; das Gemisch erschien nur schwach gelblich gefärbt; beide Flüssigkeiten waren vor dem Versuch frisch destilliert worden.

Um die Ergebnisse von Joh. Lappenbusch nachzuprüfen, habe ich den Versuch nicht in meinem Quarz-Thermostaten ausgeführt, sondern die Gläser ebenfalls

[1]) Dissertation Rostock 1922.

direkt an die Lampe gehängt. Joh. Lappenbusch hat die nicht zu belichtenden Parallelproben in einem Oelbad auf ungefähr die Lampengehäuse-Temperatur erwärmt. Statt dessen habe ich diese gleichfalls an die Lampe gebracht, aber nicht in Quarzgläsern, sondern in Fiolaxgläsern, welche, wie die physikalische Untersuchung gezeigt hatte, nur sehr wenig ultraviolette Strahlen durchlassen. Dadurch hatte ich den Vorteil, daß die belichteten und unbelichteten Proben ganz derselben, ziemlich schwankenden Temperatur an der Lampe ausgesetzt waren, die durchschnittliche Temperatur betrug 55° C. Das Reaktionsgemisch wurde in den Quarzgläsern während des Belichtens bald bräunlich gefärbt und nahm schließlich eine dunkelrotbraune Färbung an. In den Fiolaxgläsern veränderte sich die Farbe selbst nach 48 Stunden nur wenig, was wiederum beweist, daß kaum ultraviolette Strahlen hindurchgehen. Wahrscheinlich beruht das Dunkelwerden des Reaktionsgemisches durch das Belichten darauf, daß die Luft über der Flüssigkeit ozonisiert wird und das Ozon irgendwie auf das Gemisch einwirkt. Reines Anilin in einem Quarzglas an die Lampe gehängt, nimmt ebenfalls eine braunrote Färbung an, in einem Fiolaxglas dagegen wird die Farbe nur sehr langsam beeinflußt.

Temperatur ca. 55° C.	Anilidbildung	
	Proben belichtet im	
Zeit	Quarzglas	Fiolaxglas
6 Stunden	0	0
16 Stunden	4,2%	4,4%
24 Stunden	16,3%	15,8%
48 Stunden	21,5%	21,3%

Das noch warme Reaktionsgemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei ein Oel oder nach längerer Versuchsdauer auch weiße Kristallblättchen ausfielen. Da es leicht möglich ist, daß das unveränderte Anilin und Essigsäure einen Teil des Anilids in Lösung behält, wurde zwecks Gewinnung folgendermaßen verfahren.

Das in Wasser gegossene Gemisch wurde mit der für das angewendete Anilin berechneten Menge Salzsäure versetzt; dadurch ging das Anilin als Salz in Lösung. Nun wurde das Acetanilid mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, um die darin enthaltene Essigsäure zu entfernen. Nach Abdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Anilid unter Zusatz von etwas Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert, abfiltriert, im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Der Schmelzpunkt des Acetanilids stimmte mit dem des angegebenen (115 ^{0} C) überein.

Wie die Tabelle zeigt, ist ein Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Anilidbildung nicht eingetreten. Durch die mit Verlusten verbundene Gewinnung des Anilids war eine quantitative Bestimmung des Anilids nicht möglich. Die Proben der Quarz- und Fiolaxgläser wurden bei der Verarbeitung parallel ausgeführt. Wenn ein Einfluß der Strahlen stattgefunden hätte, würde man ihn bestimmt wahrgenommen haben.

24. Versuch.

Die Methode zur Bestimmung des gebildeten Acetanilids im vorigen Versuch ist ziemlich ungenau, deshalb

versuchte ich das gravimetrische durch das viel zuverlässigere volumetrische Arbeiten zu ersetzen.

Anilin gibt mit Lackmus, Rosolsäure und Phenolphtalein keine alkalische Reaktion. In einem Säure-Anilin-Gemisch läßt sich die Säurekonzentration durch Titrieren mit Alkali fehlerlos bestimmen, indem die zugesetzte Kalilauge die Säure vollständig aus dem Anilinsalz verdrängt. Folgender Versuch bestätigt diese Behauptung:

A) 30 ccm Anilin mit 2 ccm Essigsäure gemischt.

B) 30 ccm Wasser mit 2 ccm Essigsäure gemischt.

5 ccm von Lösung A in 20 ccm Wasser gegossen, verbrauchen 50,1 ccm KOH $n/_{10}$

5 ccm von Lösung B in 20 ccm Wasser gegossen, verbrauchen 50,0 ccm KOH $n/_{10}$

Dieses titrimetrische Verfahren haben übrigens H. Goldschmidt[1]) und Menschutkin[2]) in ihren Arbeiten über Anilidbildung schon angewendet.

Wie Menschutkin zeigte, schadet die Braunfärbung der Mischung von Anilin und Essigsäure, die auch durch Wärme eintritt, bei der Bestimmung der Essigsäure nichts, da die sehr geringe Harzbildung kaum von Belang ist. Ein Ueberschuß an Essigsäure erhöht die Grenze und die Geschwindigkeit der „Anilidierung", womit ich analog der Esterifizierung die Anilidbildung ausdrücken möchte; wird hingegen ein Ueberschuß an Anilin angewendet, so wird nur die Grenze der Anilidierung erhöht, die Geschwindigkeit aber vermindert.

[1]) B. 39, 97 (1906).

[2]) J. pr. Ch. 26, 208 (1882).

Um sicher zu gehen, daß in die nicht zu belichtenden Proben keine ultravioletten Strahlen gelangen, habe ich den Versuch im Quarz-Thermostaten ausgeführt. Ich verwendete 9 Mole Anilin im Ueberschuß, also Essigsäure und Anilin im molekularen Verhältnis 1 : 10, um beim Titrieren genauere Werte zu bekommen. Dadurch war es mir möglich, 2 ccm Lösung zur Titration anzuwenden; wäre mehr Säure anwesend, also z. B. 1 Mol Säure mit 1 Mol Anilin gemischt, so hätte ich höchstens 0,3 ccm Lösung titrieren können, um nicht zu viel Lauge zu verbrauchen, wodurch die Genauigkeit auch wieder reduziert worden wäre. 2 ccm lassen sich zudem genauer abmessen als 0,3 ccm. Das zu titrierende Flüssigkeitsgemisch wurde in 20 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser gegossen und als Indikator Phenolphtalein angewendet.

Temperatur: 45 ° C.

	$CH_3COOH : C_6H_5NH_2$	Katalysator	% Anilidbildung nach 6 St.	24 St.	72 St.	72 St.	Fehlergrenze (0,1 ccm KOH n/10)
1	1 : 10	Ohne	0,6	2,5	6,5		0,5%
I			0,6	2,6	6,4	6,5	
2		0,11% HCl	0,9	2,7	6,9		
II			0,8	2,7	6,8	6,9	
3		0,1% Pikrinsäure	0,8	2,9	6,7		
III			0,8	2,8	6,8	6,6	
4	1 : 1	Ohne	1,1	6,9	19,2		0,5%
IV			1,0	6,7	19,0	18,9	

Wiederum wurden die Proben 1—4 in Quarzgläsern belichtet, I—IV dagegen in Fiolaxgläsern vor ultravioletten Strahlen geschützt. Die Zahlen in der vorletzten Rubrik geben die Prozente der Anilidbildung von Proben an, die in einem gewöhnlichen Thermostaten ausgeführt wurden. Da diese Zahlen mit denen der unbelichteten Proben im Quarzthermostaten übereinstimmen, war dem Zweifel, daß in die Fiolaxgläser im abgeblendeten Teil des Apparates ultraviolettes Licht gelangt, endgültig ein Ziel gesetzt.

Wasserstoffionen wirken nach diesem Versuch bei der Anilidbildung kaum katalytisch, während sie bei der Esterifizierung die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark erhöhen. Die kleinen Unterschiede in den Parallelproben, belichtet und unbelichtet, liegen innerhalb der Fehlergrenze, und deshalb war von einem Einfluß der ultravioletten Strahlen nicht mit Sicherheit zu sprechen.

25. Versuch.

In diesem Versuch wurden aequimolekulare Mengen von Anilin und verschiedenen Säuren verwendet.

Temperatur: 45 ° C.

	Reaktionsgemisch	% Anilidbildung nach 72 Stunden	Fehlergrenze (0,1 ccm $KOH_{n/10}$)
1 I	Essigsäure : Anilin = 1 : 1	19,5 19,5	0,5 %
2 II	Propionsäure : Anilin = 1 : 1	11,2 10,9	0,6 %
3 III	n-Buttersäure : Anilin = 1 : 1	7,4 7,5	0,6 %
4 IV	i-Buttersäure : Anilin = 1 : 1	0,5 0,3	0,6 %

Aus jedem Glas wurden anfangs und zum Schluß des Versuchs je 4 Proben zum Titrieren herauspipettiert und aus den 4 Werten das Mittel genommen.

Auch bei diesem Versuch war kein Einfluß der ultravioletten Strahlen festzustellen, die geringen Unterschiede liegen wieder in der Fehlergrenze. Selbst bei der i-Buttersäure war keine Beschleunigung eingetreten, was eigentlich den Verseifungsversuchen zufolge am meisten zu erwarten war.

26. Versuch.

4,5 g Acetanilid wurden in 100 ccm 50%igem wässerigen Aceton gelöst.

Temperatur 45 ° C.

		Verseifung n. 72 Std.	Farbe des Reaktionsgemisches nach d. Belichten	Fehlergrenze (0,1 ccm KOHn/10)
1	Ohne Katalysator	4,8 %	hellrotbraun	0,2 %
I		0	farblos	
2	+ 0,11 % HCl	11,5 %	dunkelrotbraun	0,1 %
II		6,7 %	farblos	0,2 %

Damit die Strahlen bei der Verseifung eine größere Wirksamkeit entfalten konnten, war es erforderlich, daß das Acetanilid gelöst wurde. In Wasser ist es unlöslich, deshalb verwendete ich ein Aceton-Wasser-Gemisch als Lösungsmittel. Alkohol als solches kam nicht in Frage, denn dieses hätte sich mit der freigewordenen Essigsäure verestern können, und somit wären die Titrationsresultate unzuverlässig gewesen.

Aceton könnte allerdings mit Anilin gleichfalls reagieren, indem Acetonanil, vielleicht gerade durch den Einfluß der ultravioletten Strahlen, gebildet werden könnte. Diese Möglichkeit ist jedoch sehr gering und außerdem würde Acetonanil unschädlich sein, da nicht der quantitative Nachweis von Anilin, sondern die Bestimmung der Essigsäure zur Berechnung der Anilidverseifung diente.

Bei der Probe 2 (belichtet) war der Umschlag beim Titrieren nicht sehr scharf, da das Reaktionsprodukt nach dem Belichten ganz dunkelbraun gefärbt war. Immerhin läßt dieser Versuch doch deutlich erkennen, daß die ultravioletten Strahlen eine Beschleunigung der Anilidverseifung hervorrufen und daß Salzsäure bei der Verseifung stark katalytisch wirkt.

Einige experimentelle Nachträge und allgemeine Betrachtungen.

Um ein klares Bild über den Grad der Zuverlässigkeit der erhaltenen Resultate zu geben, erscheint mir eine Beschreibung einiger Punkte meiner Arbeitsmethode zweckmäßig.

Die quantitative Feststellung der Versuchsergebnisse erfolgte in der Weise, daß durch Titration $^1/_{10}$ normaler, wässeriger Kalilauge bestimmt wurde, wieviel Gewichtsprozent der in der jeweiligen Lösung befindlich gewesenen Säuremenge durch Veresterung bezw. Anilidbildung verbraucht waren, resp. wieviel Prozente Säure bei Verseifung von Estern und Aniliden gebildet waren. In vielen Fällen, besonders dort, wo es sich um sehr schwache Säuren handelte, war zur Titration eine kohlensäurefreie Lauge unentbehrlich. Deshalb stellte ich mit Wasser, Kalium- und Baryumhydroxyd eine $^1/_{10}$ normale Lösung her. Nach mehrtägigem Absetzen in einer verschlossenen Flasche heberte ich, nach Zugabe eines kleinen Ueberschusses von Baryumhydroxyd, die klare Lösung über dem Baryumkarbonat ab, verband die Flasche, um den Inhalt vor Kohlensäurezutritt zu schützen, einerseits mit einer Natronkalkröhre und an-

dererseits mittels zweier Glasröhren mit einer Bürette. Diese, übrigens sehr bequeme Apparatur scheint allgemein bekannt zu sein[1]), so daß sich eine eingehende Beschreibung erübrigt. Da ich viele Titrationen auszuführen hatte, stellte ich jeweilen gleich mehrere Liter dieser Lösung von Kalium- und Baryumhydroxyd her. Zur Einstellung des Titers verwendete ich Kahlbaumsche Oxalsäure; es zeigte sich, daß der Faktor sich im Laufe einiger Monate nicht veränderte. Die zu titrierende Flüssigkeitsmenge vom Reaktionsgemisch wurde immer mit 10 bezw. 20 ccm destilliertem und frisch ausgekochtem Wasser gemischt und gleich darauf unter Zugabe von Phenolphtalein, welches sich in allen Fällen als geeigneter Indikator erwiesen hat, titriert. Als Anfang der Reaktion wurde stets der Zeitpunkt angenommen, in dem die Proben in den Bereich der ultravioletten Strahlen bezw. in den Thermostaten kamen. Das Mischen der Lösungen geschah immer kurz vorher. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Substanzen immer in molekularen Gewichtsteilen zusammengegeben wurden und bei den Gemischen jeweils das Molekularverhältnis angegeben wurde, z. B. Säure : Anilin = 1 : 10 bedeutet, daß Säure und Anilin in molekularen Gewichtsteilen, die sich wie 1 zu 10 verhalten, gemischt wurden. Die Zuverlässigkeit der Resultate hing stark von der Menge Flüssigkeit ab, die zum Titrieren verwendet werden konnte. Aus einem Gemisch, in dem z. B. Säure und Methylalkohol im molekularen

[1]) Treadwell, Quantitative Analyse. Seite 477.

Gewichtsverhältnis 1 : 1 standen, konnte ich — auch wenn die Veresterung stark vorgeschritten war — höchstens 0,5 ccm auf einmal titrieren, um nicht eine zu große Menge Lauge, die auch wieder Fehler verursachen würde, zu verbrauchen. Bedeutend mehr Flüssigkeit konnte ich aus einem Reaktionsgemisch zur Titration verwenden, wenn dieses stark mit Alkohol verdünnt, die Säurekonzentration also eine sehr geringe war. Da beim Abpipettieren von sehr kleinen Mengen Flüssigkeit leichter Fehler entstehen als bei größeren, läßt sich von der Genauigkeit der Versuchsergebnisse sagen, daß sie ungefähr umgekehrt proportional der Säurekonzentration des Reaktionsgemisches geht. Ganz umgangen wurden die Fehler beim Abpipettieren, wenn der gesamte Inhalt der Gläser zur Titration gelangte. Aus diesem Grunde zeitigen die Verseifungsversuche im allgemeinen auch ein zuverlässigeres Ergebnis als die Veresterungs- bezw. Anilidierungs-Versuche, denn in diesen Fällen war die Säurekonzentration meistens klein. Im übrigen wurden beim Titrieren mindestens 2 Parallelproben ausgeführt und der Mittelwert zur Berechnung der prozentualen Veränderung des Reaktionsgemisches genommen.

Was die Zuverlässigkeit der in meiner Arbeit angegebenen Zahlen der Versuchsergebnisse anbelangt, möchte ich noch weiter bemerken, daß es mir mit den mir zur Verfügung stehenden Apparaten unmöglich war, meine Aufgabe vollständig zu lösen. Es lassen sich aus den Zahlen wohl mancherlei Schlüsse ziehen, doch sie ermöglichen nicht etwa eine Aufstellung von physikochemischen Gesetzen über die Wirksamkeit des Ultra-

violetts auf die Verseifung von Estern und Aniliden. Schon Menschutkin hat sich bei seinen genauen Untersuchungen über die Veresterung und Anilidbildung der titrimetrischen Methode zur Bestimmung des Säuregehaltes bedient. Doch mir scheint, daß für Lichtreaktionen, wie ich sie zu untersuchen hatte, dieses Verfahren nicht geeignet ist, denn die belichteten Proben konnten nicht direkt im Bereiche der ultravioletten Strahlen titriert werden, was möglicherweise eine Verschiebung des Reaktionsgrades zur Folge haben könnte. Ideal wäre vielleicht die Arbeit auszuführen, wenn während des Belichtens die Leitfähigkeit in den belichteten und unbelichteten Gläsern und damit auch die Säurekonzentration gemessen würde. Auf diese Weise wäre es auch möglich, die Parallelproben nach denselben Zeitintervallen zu untersuchen, was beim titrimetrischen Verfahren nur mit größten Schwierigkeiten zu erreichen ist.

Außerdem war ich außerstande zu prüfen, ob alle Strahlen des Ultravioletts oder nur solche von ganz bestimmter Wellenlänge auf die untersuchten Reaktionen einen Einfluß ausüben; dieser Punkt erscheint mir nicht unwichtig, denn es wäre auch denkbar, daß verschiedene Wellenlängen vielleicht auch verschiedene chemische Reaktionen beeinflussen, so daß es nicht ausgeschlossen wäre, daß bei Anwendung des gesamten Ultravioletts sich Wirkungen desselben gegeneinander aufheben könnten. Um dieser Sache auf den Grund zu gehen, müßten geeignete Lichtfilter zur Anwendung gebracht werden.

Zur Erzeugung der ultravioletten Strahlen stand mir eine Quarzlampe (Quecksilberdampflampe) von der Firma Heraeus-Hanau für 220 Volt und 3,5 Ampère zur Verfügung.

Alle in meiner Arbeit zur Verwendung gelangten Chemikalien wurden entweder selbst dargestellt oder von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Adlershof, bezogen und vor dem Verbrauch auf Reinheit geprüft.

Im Laufe meiner Untersuchungen bin ich zur Ueberzeugung gekommen, daß die ultravioletten Strahlen keinen, wenigstens nicht titrimetrisch feststellbaren, Einfluß auf die Veresterung haben, daß hingegen die Verseifung von Estern begünstigt wird, ebenso, daß bei der Anilidbildung die Bestrahlung keine Rolle spielt, wohl aber bei der Verseifung der Anilide. Dabei nehme ich allerdings an, daß durch die Bestrahlung kein anderer Einfluß eintritt als Hydrolyse des Esters bezw. des Anilids. Wenn die ultravioletten Strahlen noch anders einwirken, wenn sie irgendwelche Kondensationen oder Abspaltungen im Reaktionsgemisch zur Folge haben würden, könnte die Bestimmung der Säurekonzentration eventl. zu unrichtigen Schlüssen führen. Indessen halte ich diese Möglichkeit bei den verwendeten einfachen Verbindungen für ausgeschlossen und ich glaube, daß das Ultraviolett lediglich auf die Verseifung von Estern bezw. Aniliden wirkt.

In mehreren Versuchen habe ich mich bemüht, optische Sensibilisatoren aufzufinden, d. h. Stoffe, die, einem Reaktionsgemisch beigemengt, dadurch katalytisch wirken, daß sie ultraviolette Strahlen absorbieren und

die Energie dem Gemisch übertragen. Bekanntlich können nur solche Strahlen wirksam sein, die vom System absorbiert werden; die chemische Lichtwirkung hängt demnach eng mit der optischen Absorption zusammen; umgekehrt hat optische Absorption keineswegs immer eine chemische Wirkung zur Folge. Farbstoffe sind für diese Zwecke ziemlich ungeeignet, da im allgemeinen diejenigen Farbstoffe am besten sensibilisieren, welche selbst am lichtempfindlichsten sind [1]), folglich durch das Ultraviolett sehr rasch zerstört werden und dadurch bald ihre Wirkung verlieren. Ueber die Absorptionsspektren von verschiedenen anorganischen Salzen, die als optische Sensibilisatoren in Betracht kommen könnten, hat O Knoblauch [2]) Versuche angestellt. Leider ist es mir nicht gelungen, eine solche Substanz zu finden, was aber vielleicht auch nur der unzulänglichen Apparatur zuzuschreiben ist.

Wichtig ist die Absorption der ultravioletten Strahlen durch das Reaktionsgemisch selbst. Ueber die Absorption des Ultravioletts durch Alkohole, Säuren und Ester ist schon viel gearbeitet worden, z. B. von Jean Bielecki und Victor Henry [3]). Hierauf Bezug nehmend möchte ich nur einige Punkte, die für meine Arbeit wichtig zu sein scheinen, anführen:

---

[1]) E. Vogel, Wiedemanns Annalen für Physik und Chemie. 1891. Bd. 43. Seite 449—472.

[2]) Wiedemanns Annalen für Physik und Chemie. 1891. Bd. 43. Seite 738—783

[3]) C. 1913. I. 587, 1385 und 2083. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2819—2825 (1912). 46. 1304—1319 (1913).

Die Absorption der ultravioletten Strahlen ist für die Säuren und die entsprechenden Ester fast gleich; die kürzeren Wellenlängen werden von diesen nur etwas stärker absorbiert als von den freien Säuren. Bei einem Körper C_nH_{2n+1}. COOR ist die Absorption durch das Säureradikal bestimmt, während das Alkoholradikal nur einen geringen Einfluß hat; sie hängt infolgedessen sehr wenig von R ab, wird aber durch den übrig bleibenden Rest beeinflußt und sehr stark durch die Größe von n. Je komplizierter das Molekül durch Eintritt von CH_2-Gruppen wird, umso mehr nimmt die Absorption zu. Methylalkohol ist außerordentlich durchlässig für ultraviolette Strahlen und verhält sich fast wie Wasser.

Ueber die Absorption von Iso-Säuren habe ich in der Literatur nichts Bestimmtes finden können. Nach meinen Ergebnissen (siehe Versuch 22) müssen Iso-Säuren bezw. -Ester ultraviolette Strahlen stärker absorbieren als die entsprechenden normalen Verbindungen.

Körper mit Doppelbindungen haben ein größeres Absorptionsvermögen als gesättigte. Ungesättigte Säuren oder deren Ester und Anilide habe ich aber zu meinen Untersuchungen nicht verwenden können, da diese sich unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen eventuell umlagern könnten und so ein Einfluß des Ultravioletts auf die Veresterung, Anilidbildung oder Verseifung nicht mit Sicherheit nachweisbar wäre.

Aromatische Verbindungen absorbieren im allgemeinen stärker als aliphatische, was aber aus meinen Versuchen nicht hervorgeht.

Betrachte ich den chemischen Vorgang Veresterung bezw. Verseifung thermodynamisch, so stoße ich mit meinen Resultaten auf einen Widerspruch.

$$\underset{209,6}{CH_3COOH} + \underbrace{\underset{170,7}{CH_3OH}}_{380,3} \rightleftharpoons \underset{390,3}{CH_3COOCH_3} + H_2O - 10{,}0 \text{ cal.}$$

Im übrigen sei noch bemerkt, daß die Werte für die Verbrennungswärmen nach Angabe der verschiedenen Autoren ziemlich beträchtlich voneinander abweichen, so daß danach ein und dieselbe Reaktion bald exotherm und bald endotherm erscheint.

Da die Summe der Verbrennungswärmen von Essigsäure und Methylalkohol um 10,0 cal. kleiner ist, als von essigsaurem Methyl und von Wasser, müssen zur Bildung des Esters 10,0 cal. zugeführt werden. Der Veresterungsvorgang ist folglich ein endothermer, der Verseifungsvorgang hingegen ein exothermer. Durch ultraviolette Strahlen wird aber gerade die Reaktion, bei der Energie frei wird, begünstigt. Ueber das Wesen der „ultravioletten Energie" ist man bis jetzt noch ziemlich unaufgeklärt. Die Energie der ultravioletten Strahlen, die einen Einfluß auf einen chemischen Vorgang ausübt, darf nicht ohne weiteres einer thermischen Energie gleichgesetzt werden, denn man hat z. B. die Umwandlung eines stabilen organischen in einen labilen Körper durch Wärme noch nicht erreichen können. Ganz ausgeschlossen ist dies allerdings nicht, denn es wäre denkbar, daß durch sehr hohe Temperatur, welche die Substanzen aber eventuell ohne Zersetzung nicht aushalten könnten,

ebenfalls eine Umwandlung in die labile stereoisomere Form eintreten könnte.

Eine Erklärung des gefundenen Resultats könnte folgende sein:

Die Essigsäure absorbiert vielleicht die die Veresterung beschleunigenden Strahlen nicht, wohl aber möglicherweise der Ester gerade die Strahlen von der Wellenlänge, welche die Verseifung begünstigt. Deshalb tritt im Bereiche der ultravioletten Strahlen eine Beschleunigung der Verseifung, nicht aber der Veresterung ein, indem die Moleküle des Esters durch die Absorption von Ultraviolett in einen höheren Erregungszustand, der etwa dem Zustand bei einer höheren Temperatur gleichkäme, versetzt werden. Ob dem so ist, ließe sich vielleicht durch Zusatz von geeigneten optischen Sensibilisatoren nachweisen, vorausgesetzt, daß diese die in Frage kommende Wellenlänge absorbieren und auch die Fähigkeit besitzen, die aufgenommene Energie dem Reaktionsgemisch zu übertragen.

Wird die Anilidbildung bezw. -Verseifung derselben Betrachtung unterworfen, so ist hier nach der Gleichung

$$\underbrace{CH_3COOH + C_6H_5NH_2}_{209{,}6 \qquad 814{,}5 \qquad 1024{,}1} \rightleftarrows CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O + 12{,}7 \text{ cal.}$$
$$1011{,}4$$

die Bildung des Anilids eine exotherme, die Verseifung desselben dagegen eine endotherme Reaktion.

Zusammenfassung.

Eine Zusammenfassung meiner Arbeit läßt sich kurz ausdrücken. Es handelt sich um zwei inverse Reaktionen:

1. Alkohol + Säure $\rightleftarrows$ Ester + Wasser
2. Anilin + Säure $\rightleftarrows$ Anilid + Wasser.

Bei beiden tritt nach meinen Feststellungen durch ultraviolette Strahlen eine Beschleunigung bei der Verseifung ein, umgekehrt wurde bei der Veresterung sogar ein hemmender Einfluß der Strahlen konstatiert; ob ein solcher auch bei der Anilidbildung hervorgerufen wird, konnte nicht ermittelt werden.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß mir nach Fertigstellung meiner Arbeit die Patentschrift[1]) des Herrn Tern, Berlin, zu Händen kam, der Triglyceride durch Einwirkung von ultravioletten Strahlen in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck in Fettsäure und Glycerin spaltet. Hierdurch findet mein Resultat betreffs Verseifung von Estern durch ultraviolettes Licht eine Bestätigung.

[1]) D. R. P. 357 695.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Universität Rostock in der Zeit von Juli 1923 bis Juni 1925 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Stoermer auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und bleibenden Dank auszusprechen für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sowie für die stets bereitwillige Unterstützung, die er mir im Verlaufe derselben zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Ich, Otto Meyer, wurde am 3. April 1898 in Holderbank, Kanton Aargau, Schweiz, geboren, als Sohn des Jakob Meyer und dessen Ehefrau Elise, geb. Deubelbeiß. Vom 7. bis 13. Jahre besuchte ich die Primarschule in meiner Heimatgemeinde und hierauf die Bezirksschule in Lenzburg. Im Frühling 1915 bezog ich die Technische Abteilung der Aargauischen Kantonsschule in Aarau, und erwarb dort im Herbst 1918 das Reifezeugnis. Darauf studierte ich an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich 5 Semester Chemie, bestand dort das I. Vordiplom und siedelte von Zürich im Frühling 1921 nach der Universität Tübingen über, wo ich mich für 2 Semester immatrikulieren ließ und mein erstes Verbandsexamen ablegte. Im Frühjahr 1922 kam ich an die Universität Rostock; ich legte im Juli 1923 das zweite Verbandsexamen ab und vollendete hier mein Studium.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Professoren:

In Zürich: Treadwell, Bosshard, Fierz, Staudinger, Baur, Rudio, Grubenmann, Kummer, Brentano, de Quervain, Winterstein, Schröder.

In Tübingen: Wislicenus, Kliegl, Thierfelder, Bülow;

In Rostock: Stoermer, Walden, Füchtbauer, Geinitz, Schuh, v. Guttenberg, Hoffmann.